

5

10

15

20

25 Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische mit cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyl-
30 estern und trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylestern, die Verwendung von cis-
3,3,5-Trimethylcyclohexylestern als Riechstoffe sowie einzelne cis-3,3,5-Tri-
methylcyclohexylester und deren Verwendungen.

In der Parfümindustrie besteht grundsätzlich ein Bedarf an neuen
Riechstoffen. Mit neuen Riechstoffen sollen neuartige Effekte erzielt, neue
35 Modetrends kreiert und damit die steigende Nachfrage der Verbraucher nach
neuen modernen Duftnoten befriedigt werden. Duftstoffe dieser Art sollen von
ihrem Typ her möglichst originell sein und eine hohe sensorische Stärke und
Ausgiebigkeit besitzen. Bereits in geringen Dosierungen sollen sich
sensorisch spürbare, bemerkenswerte Dufteffekte erzielen lassen.

40 Besonders wertvoll sind dabei solche Riechstoffe, die in der Lage sind,
Parfümkompositionen einen naturnahen Geruch zu verleihen. Eine solche
Naturnähe kann beispielsweise durch die Verwendung von natürlich Extrakten
wie Blütenextrakten und ätherischen Ölen erreicht werden. Naturprodukte wie
natürliche Extrakte sind jedoch wegen der mühsamen Art ihrer Gewinnung

- 2 -

teuer, nicht uneingeschränkt verfügbar und erheblichen Qualitätsschwankungen unterworfen. Dementsprechend besteht ein Bedarf an synthetisierbaren chemischen Stoffen und Gemischen mit einem möglichst naturnahen Geruch.

Es ist bekannt, dass Isomerengemische von 3,3,5-Trimethylcyclohexylester
5 Riechstoffe sind. So erwähnt S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Eigenverlag, Monograph 3003, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat als folgende Riechstoffeigenschaften aufweisend: schwach, süß-minzig, krautig. In dieser Veröffentlichung wird zwischen den Geruchseigenschaften von cis- und trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat
10 nicht unterschieden.

In Tluszcze, Srodki Piorace, Kosmetyki 19, 516-20 (1975) sind die geruchlichen Eigenschaften des Formiats, Acetats und Propionats von 3,3,5-Trimethylcyclohexanol mit einem Gehalt von mehr als 95 % an trans-Isomeren beschrieben. Demnach soll das Formiat nach Kampher, Cineol, Iris und
15 Sandelholz riechen. Das Acetat soll nach Waldkräutern riechen mit einem Thuja-, Lavendel- und Fichten-artigen Geruch, wobei dieser Geruch als interessant und vorteilhaft für die Parfümerie beschrieben wird. Das Propionat soll einen Mango-artigen Geruch mit leichter Honignote und einem Iris-artigen Hintergrund besitzen.

20 In der JP 01 056798 sind Parfümöle für die Verwendung in bleichmittelhaltigen Waschmitteln beschrieben. Als eines der möglichen Parfümöle ist 3,5,5-Trimethylcyclohexylisobutytrat aufgeführt. Wiederum wird zwischen cis- und trans-Isomeren nicht unterschieden.

In der WO 01/43784 werden die Substanzen 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat,
25 3,3,5-Trimethylcyclohexylpropionat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat und 3,3,5-Trimethylcyclohexylbutytrat sowie deren Verwendung zum Neutralisieren von unangenehmen Gerüchen beschrieben. Die genannten Substanzen selbst sollen nur einen sehr geringen Eigengeruch besitzen. In der geruchlichen

- 3 -

Bewertung wird dabei zwischen den cis- und trans-Isomeren dieser Substanzen nicht unterschieden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, weitere Riechstoffe anzugeben, die möglichst originell sind, eine hohe sensorische Stärke und
5 Ausgiebigkeit besitzen und Parfümkompositionen einen möglichst naturnahen Geruch verleihen. Zudem sollten die Riechstoffe mit möglichst gleichbleibender Qualität und auf einfache Weise gewinnbar sein.

Die Suche nach geeigneten Riechstoffen, die zur vorliegenden Erfindung führte, wurde durch folgende Sachverhalte erschwert:

- 10 - die Mechanismen der Geruchswahrnehmung sind nicht ausreichend bekannt,
- die Zusammenhänge zwischen der speziellen Geruchswahrnehmung einerseits und der chemischen Struktur des zugehörigen Riechstoffs andererseits nicht hinreichend erforscht,
- 15 - es gibt keinen Zusammenhang zwischen der Geruchscharakteristik und der toxikologischen Unbedenklichkeit einer Substanz,
- häufig bewirken bereits geringfügige Änderungen am strukturellen Aufbau eines bekannten Riechstoffs starke Änderungen der sensorischen Eigenschaften und beeinträchtigen die Verträglichkeit für den mensch-
20 lichen Organismus.

Der Erfolg der Suche nach geeigneten Riechstoffen hängt deshalb stark von der Intuition des Suchenden ab.

Überraschenderweise hat sich nunmehr gezeigt, dass innerhalb der 3,3,5-Trimethylcyclohexylester die cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester besonders wert-
25 volle Riechstoffe sind, wohingegen die trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester

- 4 -

nur von geringem geruchlichen Wert sind, weil es ihnen an geruchlicher Intensität und Originalität fehlt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Gemisch umfassend einen oder mehrere cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester und einen oder
5 mehrere trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester, wobei der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester den an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester übersteigt.

Zwar ist auch in *Pluszcze* (siehe oben) angegeben, dass auch Gemische mit einem Anteil an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester interessante geruchliche
10 Eigenschaften besitzen; dies ist wohl auf den Restgehalt von 5 % cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester zurückzuführen. So hat beispielsweise das trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat nur eine vergleichsweise geringe geruchliche Intensität, wobei es nur relativ schwach esterartig und etwas fruchtig riecht und mit einer eher unangenehmen dumpfen, kampfrigen erdigen Note
15 behaftet ist. Im Gegensatz dazu zeigt das cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat einen strahlenden, frisch-fruchtigen, minzigen, kräuterartigen, leicht blumig-rosigen Geruch. Dieser erhebliche Unterschied in der geruchlichen Bewertung war nicht vorhersehbar.

Cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester und diese(n) Ester enthaltende Gemische,
20 insbesondere solche, bei denen der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester den Anteil an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester übersteigt, sind entsprechend besonders geeignete Riechstoffe. Ihnen ist eine besondere geruchliche Sauberkeit und Klarheit eigen, so dass mit ihnen besonders gut neue, originelle und naturnahe Duftnoten kreiert werden können. Der Anteil an
25 cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester in einem Gemisch sollte deshalb vorzugsweise über 80 % betragen, wobei ein Anteil von über 85 % und insbesondere ein Anteil von über 90 % aus den genannten Gründen besonders bevorzugt ist. Gemische mit einem hohen Anteil des besagten cis-Isomeren sind wegen ihrer Qualität und Ausgiebigkeit entsprechenden Isomeren-Gemischen mit
30 einem niedrigen Anteil an cis-Isomeren deutlich hinsichtlich der Sauberkeit

- 5 -

und Klarheit des Geruchseindrucks überlegen.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Gemische, bei denen der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester zumindest doppelt so hoch ist wie der an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester. Aufgrund dieses günstigen Isomeren-
5 Verhältnisses sind solche Gemische besonders geeignet zum Kreieren von neuen, originellen und naturnahen Duftnoten.

Insbesondere sind solche Gemische bevorzugt, bei denen die cis- und trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,3,5-Trimethylcyclohexylformiat, 3,3,5-
10 Trimethylcyclohexylacetat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylpropionat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylisobutyrat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylbutyrat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat und 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat. Den genannten cis-Isomeren sind jeweils besondere Duftnoten zu eigen, siehe dazu unten mehr. Cis-3,3,5-
15 Trimethylcyclohexylester und insbesondere die genannten cis-Isomere sind deshalb allein, aber insbesondere auch gemischt mit dem jeweils entsprechenden trans-Isomer, besonders geeignet zum Kreieren neuer, origineller und naturnaher Duftnoten.

Zur Lösung der Aufgabe ist es ferner vorteilhaft, wenn das Gemisch
20 zumindest einen weiteren Riechstoff umfasst und so eine Riechstoffkomposition bildet. Auf diese Weise lassen sich besonders interessante und natürliche, aber auch neue und originelle Duftnoten kreieren. Riechstoffe, die zur Kombination ganz generell geeignet sind, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J. 1969, Eigenverlag, oder K. Bauer et al., Common Fragrance and Flavor Materials, 4th Edition,
25 Wiley-VCH, Weinheim 2001. Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z.B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrian-
 öl; Basilikumöl; Baummoos-Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Berga-
 motteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl;
 Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl;
 5 Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue;
 Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaiva-
 balsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressen-
 öl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-
 Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchel-
 10 öl; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl;
 Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helich-
 rysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl;
 Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefer-
 nadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labda-
 15 numresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl; Lavendel-Absolue; Lavendelöl;
 Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepresst; Linaloeöl;
 Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Masso-
 irindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-
 Salbei-Öl; Muskatnussöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelken-
 20 blätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanax-
 öl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl;
 Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl;
 Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholz-
 öl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholz-
 25 öl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannen-
 nadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue;
 Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiv-
 eröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl;
 Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon,
 30 bzw. daraus isolierte Inhaltsstoffe;

Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe

- 7 -

der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

5 der aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-
10 decen-5-ol;

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenol; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxypropoxy)-(E/Z)-3-hexen;

15

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

20

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

25

- 8 -

der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat;
5 Butylbutyrat; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenylisobutyrate; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentylcrotonat;

10 der acyclischen Terpenalkohole wie z.B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate,
15 Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate und 3-Methyl-2-butenate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-
20 Trimethyl-9-undecenal; Geranylaceton; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

der cyclischen Terpenalkohole wie z.B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthane-8-ol; Menthane-1-ol; Menthane-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate,
25 Hexanoate, Crotonate, Tiglinate und 3-Methyl-2-butenate;

der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Menthon; Isomenthon; 8-Mercaptomenthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-

Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton; Dihydronootkaton; 4,6,8-Megastigmatrien-3-on; alpha-Sinensal; beta-Sinensal; acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol;

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedreneoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentade-

- 10 -

canon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

- 5 der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

- 10 der cycloaliphatischen Ketone wie z.B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

- 15 der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat, soweit das entsprechende Isomer nicht bereits im Gemisch enthalten ist; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. -6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. -6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. -6-indenylisobutytrat; 4,7-Methanooctahydro-5, bzw. -6-indenylacetat;
- 20

der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat;

- 25 der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z.B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

- 11 -

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisomylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylenedioxyphenyl)propanal;

- 12 -

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoesäure; Phenyleßsigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid;
5 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat;
10 Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

Besonders bevorzugt sind dabei Kombinationen des cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester-haltigen Gemisches bzw. dieser cis-Isomeren mit Riechstoffen, die eine frische und/oder fruchtige Note besitzen. Die genannten cis-Isomere
15 können den Geruchseindruck solcher Riechstoffe besonders vorteilhaft ergänzen.

Im übrigen ist es bevorzugt, wenn das Gemisch bzw. die Riechstoffkomposition cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester in einer ausreichenden Menge enthält, um im Vergleich zu einem cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester-freien
20 Gemisch mit ansonsten gleicher Zusammensetzung den Geruch des Gemisches in Richtung frischer und/oder fruchtiger Note zu verschieben. Der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester hängt dabei natürlich insbesondere von der Art und Konzentration der weiteren Gemischbestandteile ab. Häufig führt bereits ein geringer Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester
25 dazu, dass der Geruch des Gemischs im Vergleich zu einem entsprechenden Gemisch ohne das benannte cis-Isomer eine olfaktorisch spürbare frische und/oder fruchtige Duftnote erhält.

Entsprechend besonders bevorzugt sind solche Riechstoffkompositionen, bei denen der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester 0,1 bis 90 Gew.-%,

- 14 -

insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Riechstoffkomposition.

Aufgrund ihrer Dufteigenschaften eignen sich cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester besonders gut als Riechstoffe. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt zur Verwendung als Riechstoffe sind cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylformiat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylpropionat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylisobutyrat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylbutyrat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat und cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat.

Cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester, Gemische oder Riechstoffkompositionen der oben beschriebenen Art enthaltend cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester eignen sich besonders zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken einer frischen und/oder fruchtigen Geruchsnote.

Besonders geeignet zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines frischen und/oder fruchtigen Geruchs in einer Parfümkomposition oder in einem parfümierten Erzeugnis ist es, das zu der Parfümkomposition bzw. zu dem parfümierten Erzeugnis eine sensorisch wirksame Menge eines cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylesters bzw. eines Gemisches oder einer Riechstoffkomposition der oben beschriebenen Art gegeben wird. Auf diese Weise lassen sich die mit den cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylestern bzw. den sie enthaltenden Gemischen der zuvor beschriebenen Art die oben genannten Vorteile verwirklichen.

Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylformiat zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten frisch, terpenig, natürlich, nussig und minzig.

Ferner bevorzugt ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer,

- 15 -

mehreren oder sämtlichen der Noten strahlend frisch-fruchtig, minzig, kräuterartig und blumig-rosig.

Daneben bevorzugt ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylpropionat zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines
5 Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten frisch-fruchtig, terpenig und apfelig.

Zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten fruchtig, frisch-holzartig und ananasartig ist besonders gut cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylisobutyrat verwendbar.

10 Cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylbutyrat ist besonders gut verwendbar zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten fruchtig und bananenartig.

Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit
15 einer, mehreren oder sämtlichen der Noten fruchtig, pflaumig, holzig, Damascenon-artig

Zudem ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat bevorzugt zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten frisch, fruchtig, citrisch,
20 pflaumig, Damascenon-artig.

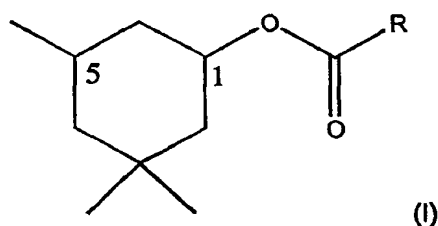
Des weiteren ist die Verwendung von cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat bevorzugt zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer, mehreren oder sämtlichen der Noten holzig, frisch, fruchtig, pflaumig.

25 Es versteht sich, dass auch zwei oder mehr cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester miteinander gemischt und als Riechstoff verwendet werden können,

- 16 -

insbesondere zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken einer frischen und/oder fruchtigen Note.

Die Erfindung betrifft ferner Verbindungen der allgemeinen Formel



- 5 wobei C1 und C5 jeweils beide R- oder beide S-konfiguriert sind (cis-Isomer), und wobei R ein verzweigter oder unverzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen ist.

Solche cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester eignen sich besonders gut zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines frisch, fruchtig, pflaumig-
10 Damascenon-artigen Geruchs.

Zu den cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylestern gemäß Formel (I) zählen insbesondere cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat und cis-3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat. Nicht unter die Formel fällt cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylbutyrat, das jedoch
15 aufgrund seiner oben beschriebenen Verwendungsmöglichkeiten ebenfalls besonders geeignet ist zum Lösen der Aufgabe.

Zur Synthese der 3,3,5-Trimethylcyclohexylester mit einem hohen Gehalt an cis-Isomeren wird der Fachmann vorteilhaft von 3,3,5-Trimethylcyclohexanol mit einem entsprechend hohen Anteil des cis-Isomers ausgehen. Dieses ist
20 durch Hydrierung von Isophoron (3,3,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on) leicht zugänglich, wie z.B. in der Offenlegungsschrift DE 10160009 A1 beschrieben.

Die Herstellung der 3,3,5-Trimethylcyclohexylester erfolgt auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung des 3,3,5-Trimethylcyclohexanols mit einer entsprechenden Carbonsäure, oder einem entsprechenden Carbonsäureanhydrid oder -halogenid.

- 5 Parfümöle, die cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester – insbesondere die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Substanzen, Gemische und Riechstoffkompositionen – enthalten, können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol,
10 Diethylenglykolmonoethyleter, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat usw.

- Des weiteren können die Parfümöle, die die beiden erfindungsgemäßen 3,3,5-Trimethylcyclohexylester bzw. die oben beschriebenen Gemische oder Riechstoffkompositionen enthalten, an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der
15 sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer, Cellulose-basierende Stoffe, Zucker oder Kunststoffe wie PVC,
20 Polyvinylacetate oder Polyurethane sein.

- Parfümöle, die die beiden erfindungsgemäßen 3,3,5-Trimethylcyclohexylester bzw. die oben beschriebenen Gemische oder Riechstoffkompositionen enthalten, können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluss-Komplexe oder als Extrusions-Produkte vorliegen und in dieser Form dem zu
25 parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöle durch sog „Coaten“ mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

- 18 -

Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethanartigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, Dextrin und pflanzliche Gummien verwendet werden können. Einschluss-Komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöl und Cyclodextrinen oder Hamstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erhalten werden.

Parfümöle, die die beiden erfindungsgemäßen 3,3,5-Trimethylcyclohexylester bzw. die oben beschriebenen Gemische oder Riechstoffkompositionen enthalten, können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmitteln, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, Textilerfrischern, Bügelhilfen, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbessern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebracht Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-, vom Wasser-in-Öl-

- 19 -

und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscrmes und -lotionen, Sonnenschutzcremes-und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Crmes und -lotionen, 5 Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haargelen, festigenden Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, 10 Deosticks, Deocrmes, Produkten der dekorativen Kosmetik wie z.B. Lidsschatten, Nagellacke, Make-ups, Lippenstifte, Mascara sowie von Kerzen, Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Repellentien und Treibstoffen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, ohne auf diese Beispiele beschränkt zu werden:

15 Beispiel 1: Herstellung von 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat mit einem hohen Gehalt an cis-Isomeren

In einem 2 l Dreihalskolben mit aufgesetzter Destillationsvorrichtung (20 cm Füllkörperkolonne mit Kolonnenkopf und gefüllt mit Glasringen) und Tropftrichter werden 568 g 3,3,5-Trimethylcyclohexanol mit einem cis-Gehalt 20 von 90%, hergestellt nach DE 10160009 A1, vorgelegt. Nach Anlegen von einem schwachen Vakuum (ca. 600 mbar) wird auf eine Sumpftemperatur von ca. 140 °C erhitzt und langsam 612 g Essigsäureanhydrid zudosiert. Entstehende Essigsäure wird abdestilliert. Nach Beendigung der Dosierung wird der Ansatz noch 1 h bei der gleichen Temperatur gehalten. Im Anschluss 25 wird fraktioniert destilliert. Das erhaltene 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat siedet bei einer Kopftemperatur von ca. 85 °C bei 1 mbar Vakuum . Die Ausbeute beträgt 700g, entsprechend 95 %d. Th; der cis-Gehalt des so erhaltenen 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetats liegt bei 90%.

- 20 -

Auf analoge Weise wird der entsprechende cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester der Ameisensäure hergestellt, wobei das gemischte Anhydrid aus Acetanhydrid und Ameisensäure eingesetzt wird.

5 Beispiel 2: Herstellung weiterer Ester von 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat mit einem hohen Gehalt an cis-Isomeren

Beispiel 2a: Cis- 3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat

In einem 1l-Reaktionskolben werden 71 g 3,3,5-Trimethylcyclohexanol mit einem cis-Gehalt von 90% zusammen mit 60 g Pyridin in 300 ml Methyl-tert-butylether vorgelegt und bei 0 bis 5°C während 30 min mit 63 g
10 Crotonsäurechlorid versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 1 h bei dieser Temperatur nachreagieren; dann lässt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 1 h erwärmt man noch 30 min auf 50°C. Nach Abkühlen wird mit Wasser zerlegt, die organische Phase abgetrennt und erst mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann noch 30 min mit 5-proz. Natronlauge
15 durchgerührt. Nach Neutralwaschen wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine kurze Kolonne destilliert. Bei einem Sdp. von 121°C bei 20 mbar werden 63 g reines 3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat mit einem cis-Gehalt von 90%. MS: 210 (M⁺, 0,3), 195 (0,5), 141 (3), 124 (75), 109 (100), 95 (24), 87 (24), 82 (25), 69 (75), 55 (11), 41 (33).

20 Analog können die cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester der Propionsäure, Isobuttersäure und Buttersäure hergestellt werden.

Beispiel 2b: Cis- 3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat

71 g 3,3,5-Trimethylcyclohexanol mit einem cis-Gehalt von 90%, 60 g Tiglinsäure und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden so lange am
25 Wasserabscheider gekocht, bis keine merkliche Wasserscheidung mehr zu verzeichnen war. Die Reaktionslösung wird mit verdünnter Natronlauge entsäuert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abziehen des

- 21 -

Lösungsmittels wird der Rückstand über eine kurze Kolonne destilliert. Bei einem Sdp. Von 127-130°C bei 19 mbar wird 65 g reines 3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat mit einem cis-Gehalt von 90% erhalten. MS: 224 (M⁺, 0,5), 209 (0,4), 141 (3), 124 (72), 109 (100), 101 (60), 95 (22), 83 (68), 69 (31), 55 (42), 41 (17).

Beispiel 2c: Cis- 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat

85,2 g 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 68,4 g Methyl-3-methyl-2-butenolat und 3 g Natriummethylat werden solange erwärmt, bis kein Methanol, das über eine kurze aufgesetzte Destillationskolonne abgenommen wird, mehr abgespalten wird. Nach Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Wasser zerlegt und Methyl-tert-butylether zugesetzt. Die organische Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und eingengt. Der Rückstand wird über kurze Destillationskolonne fraktioniert. Bei einem Sdp. von 131°C bei 20 mbar werden 109 g reines 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat mit einem cis-Gehalt von 90% erhalten. MS: 224 (M⁺, 0,3), 209 (0,2), 141 (6), 124 (32), 109 (49), 101 (60), 95 (12), 83 (100), 69 (36), 55 (28), 41 (15).

Beispiel 3: Herstellen einer erfindungsgemäßen Riechstoffkomposition

Es wird eine Parfümbase durch Vermischen von folgenden synthetischen Riechstoffen hergestellt (alle Angaben in Gewichtsteilen):

Benzylacetat	30
Ozonil* (2-Tridecennitril) 10% in Diethylphthalat	5
Dihydromyrcenol	150
Decanal	1
2-Phenoxyethylisobutyrat	100
Methylcedrylketon	35
Hexylzimtaldehyd	50
Lilial®	30

- 22 -

Linalylacetat	100
Galaxolide® 50% in Diethylphthalat	10
Cedrylacetat	30
Zibeth Absolue synth.	1
Citronenterpene	70
Ethylvanillin	3
gamma-Undecalacton	1
Citronitril* (3-Methyl-5-phenyl-2-pentennitril)	10
Projasmon P* (2-Heptylcycloheptanon)	1
Agrumex HC* (2-tert.-Butylcyclohexylacetat)	30
Hexenylisobutyrat, cis-/trans-	1
Hexenylacetat, cis-/trans-	1
Limetteöl synth.	10
Diethylphthalat	266
Summe	935

* Handelsnamen der Fa. Symrise GmbH & Co KG, Holzminden,
Germany

Durch die Zugabe von 65 Gewichtsteilen 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat mit einem Anteil an cis-Isomerem von 90% erhält diese Riechstoffkomposition einen überaus natürlichen grün-frischen, kräuterartigen und fruchtigen
5 Charakter. Die Ausstrahlung und die Attraktivität werden deutlich wahrnehmbar erhöht.

Die Zugabe von 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat mit einem Anteil an cis-Isomerem von 90% verleiht der Mischung eine natürliche Ausstrahlung und unterstützt die frischen und fruchtigen Kopfnote.

Ansprüche

1. Gemisch, umfassend einen oder mehrere cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester und einen oder mehrere trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester, wobei der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester den an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester übersteigt.
5
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester zumindest doppelt so hoch ist wie der an trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester.
3. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die cis- und trans-3,3,5-Trimethylcyclohexylester jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,3,5-Trimethylcyclohexylformiat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylpropionat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylisobutyrat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylbutyrat, 3,3,5-Trimethylcyclohexylcrotonat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyltiglinat und 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-3-methyl-2-butenolat.
10
15
4. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend einen oder mehrere cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester in einer ausreichenden Menge, um im Vergleich zu einem cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester-freien Gemisch mit ansonsten gleicher Zusammensetzung den Geruch des Gemischs in Richtung frischer und/oder fruchtiger zu verschieben.
20
5. Riechstoffkomposition, umfassend ein Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche und zumindest einen weiteren Riechstoff.
6. Riechstoffkomposition nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an cis-3,3,5-Trimethylcyclohexylester am Gemisch 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Gemischs.
25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051292

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L9/01 C07C69/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 18 392 A (HENKEL & CIE GMBH) 4. November 1976 (1976-11-04) Ansprüche 9,12-14; Beispiel 5	1,2,4-7, 9,10
X	DE 23 26 061 A (MERCKLE KG CHEM PHARM L) 5. Dezember 1974 (1974-12-05) Ansprüche 2-7; Beispiele 1,4,5	1,2
X	DE 24 06 849 A (POLI IND CHIMICA SPA) 19. September 1974 (1974-09-19) Seite 5, Zeile 3 - Zeile 5; Tabelle 1	1,2
A	WO 01/43784 A (ROHDE UTE ; SURBURG HORST (DE); HILLERS STEPHAN (DE); SPARKUHLE KARL () 21. Juni 2001 (2001-06-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9	1-23

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051292

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 26 409 A (ROUSSEL-UCLAF, PARIS) 3. Dezember 1970 (1970-12-03) Beispiel 1 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051292

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2518392 A	04-11-1976	DE 2518392 A1	04-11-1976
		BE 841048 A1	25-10-1976
		CH 617349 A5	30-05-1980
		FR 2308613 A1	19-11-1976
		GB 1525821 A	20-09-1978
		IT 1062991 B	11-02-1985
		NL 7603480 A ,B,	27-10-1976
		US 4033993 A	05-07-1977
		US 4080309 A	21-03-1978
DE 2326061 A	05-12-1974	DE 2326061 A1	05-12-1974
		FR 2230368 A1	20-12-1974
		GB 1417817 A	17-12-1975
DE 2406849 A	19-09-1974	IT 1060356 B	10-07-1982
		BE 810911 A1	29-05-1974
		CH 585717 A5	15-03-1977
		DE 2406849 A1	19-09-1974
		ES 421834 A1	01-08-1976
		FR 2221130 A1	11-10-1974
		GB 1409990 A	15-10-1975
		NL 7402866 A	16-09-1974
		ZA 7401531 A	26-02-1975
WO 0143784 A	21-06-2001	AU 3155901 A	25-06-2001
		WO 0143784 A2	21-06-2001
		EP 1239890 A2	18-09-2002
		JP 2003516813 T	20-05-2003
		US 2003068295 A1	10-04-2003
DE 2026409 A	03-12-1970	FR 2043488 A5	19-02-1971
		AT 300771 B	10-08-1972
		BE 751089 A1	30-11-1970
		CH 534653 A	15-03-1973
		DE 2026409 A1	03-12-1970
		ES 380119 A1	16-04-1973
		GB 1265114 A	01-03-1972